

L
Docket No. 217675USpmh

04-23-02
OALO
#5
APR 22 2002
PATENT & TRADEMARK OFFICE
IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Christelle STALLER, et al.

GAU: 1714

SERIAL NO: 10/036,508

EXAMINER:

FILED: January 07, 2002

FOR: USE OF PHOSPHATE GROUP-CONTAINING POLYMER DISPERSIONS AS ADHESIVES

REQUEST FOR PRIORITY

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS
WASHINGTON, D.C. 20231

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number [US App No], filed [US App Dt], is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Provisional Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e).
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

COUNTRY

APPLICATION NUMBER

MONTH/DAY/YEAR

GERMANY

101 02 961.6

January 23, 2001

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number .
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
(B) Application Serial No.(s)
 - ☐ are submitted herewith
 - ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

RECEIVED
APR 24 2002
TC 1700

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.

WILLIAM E. BEAUMONT
REGISTRATION NUMBER 30,990


Norman F. Oblon

Registration No. 24,618



22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 10/98)



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 101 02 961.6

Anmeldetag: 23. Januar 2001

Anmelder/Inhaber: BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen/DE

Bezeichnung: Verwendung von Phosphatgruppen enthaltenden
Polymerdispersionen als Klebstoff

IPC: C 09 J, C 09 D

RECEIVED
APR 24 2002
TC 1700

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der
ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 17. Januar 2002
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
im Auftrag

Nietiedt

Patentansprüche

1. Verwendung einer wäßrigen Polymerdispersion als Klebstoff für
5 selbstklebende wiederabziehbare Folien, Bänder oder Etiketten, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerdispersion 0,1 bis 10 Gewichtsteile, bezogen auf 100 Gew. Teile Polymer, eines Emulgators A) mit einer Phosphatgruppe enthält.
- 10 2. Verwendung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Emulgator zu mindestens 50 Gew.- % aus Alkoxygruppen besteht.
3. Verwendung gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der
15 Emulgator sowohl Ethylenoxydgruppen als auch Propylenoxydgruppen enthält.
4. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Emulgator ein Molgewicht von 400 bis
20 2000 g/mol hat.
5. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das in der Polymerdispersion dispergierte Polymer zu mindestens 40 Gew.-% aus sogenannten Hauptmonomeren,
25 ausgewählt aus C1 bis C20 Alkyl(meth)acrylaten, Vinylestern von bis zu 20 C-Atome enthaltenden Carbonsäuren, Vinylaromaten mit bis zu 20 C-atomen, ethylenisch ungesättigten Nitrilen, Vinylhalogeniden, Vinylethern von 1 bis 10 C Atome enthaltenden Alkoholen, aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit 2 bis 8 C Atomen und ein oder zwei Doppelbindungen oder
30 Mischungen dieser Monomeren aufgebaut ist.
6. Wiederabziehbare, selbstklebende Folien, Bänder oder Etiketten, erhältlich durch Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5.
- 35 7. Mit wiederabziehbaren Folien, Bänder oder Etiketten versehene Substrate.

40

DE 20000778 O.Z. 0050/52117 DE
Verwendung von Phosphatgruppen enthaltenden Polymerdispersionen
als Klebstoff

5 Beschreibung

Die Erfindung betrifft die Verwendung einer wäßrigen Polymerdispersion als Klebstoff für selbstklebende wiederabziehbare Folien, Bänder oder Etiketten, dadurch gekennzeichnet, daß die
10 Polymerdispersion 0,1 bis 10 Gewichtsteile, bezogen auf 100 Gew. Teile Polymer, eines Emulgators A) mit einer Phosphatgruppe enthält.

Für viele Anwendungen sind selbstklebende Etiketten, Folien und
15 Bänder gewünscht, die später von Substrat wieder abgezogen werden können.

Die selbstklebenden Artikel sollen einerseits eine gute Haftung zum Substrat haben, andererseits sollen nach Abziehen der Etiketten, Bänder oder Folien keine Rückstände auf dem Substrat verbleiben. Zur Erreichung einer rückstandsfreien Wiederabziehbarkeit werden bisher oft Vernetzer enthaltende Polymerdispersionen verwendet. Das erfordert jedoch einen zusätzlichen Mischvorgang.

25 Aus der nicht veröffentlichten DE 100109837 (O.Z. 0050/51222) sind Copolymerisate mit Ureidogruppen bekannt, welche sich für wiederabziehbare Etiketten und Folien eignen.

In WO99/46337 werden wäßrige Polymerdispersionen mit einem Phosphatgruppen enthaltenden Emulgator beschrieben.
30

Aufgabe der vorliegenden Erfindung waren rückstandsfrei wiederabziehbare Folien, Bänder und Etiketten. Die Schutzfolien, Bänder und Etiketten sollten jedoch trotzdem eine gute Haftung zu den
35 Substraten haben. Die Klebstoffschicht sollte weiterhin gut auf den selbstklebenden Artikeln haften, sowie transparent, alterungs- und lichtbeständig sein.

Demgemäß wurde die eingangs definierte Verwendung gefunden.

40 Das in der wäßrigen Dispersion dispergierte Polymer besteht vorzugsweise zu mindestens 40 Gew.-%, besonders bevorzugt zu mindestens 60 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt zu mindestens 80 Gew.-% aus sogenannten Hauptmonomeren.

45

Die Hauptmonomeren sind ausgewählt aus

C₁-C₂₀-Alkyl(meth)acrylaten, Vinylestern von bis zu 20 C-Atome enthaltenden Carbonsäuren, Vinylaromaten mit bis zu 20 C-Atomen, ethylenisch ungesättigten Nitrilen, Vinylhalogeniden, Vinylethern
 5 von 1 bis 10 C-Atome enthaltenden Alkoholen, aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit 2 bis 8 C-Atomen und 1 oder 2 Doppelbindungen oder Mischungen dieser Monomeren.

Zu nennen sind z. B. (Meth)acrylsäurealkylester mit einem

- 10 C₁-C₁₀-Alkylrest, wie Methylmethacrylat, Methylacrylat, n-Butylacrylat, Ethylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat.

Insbesondere sind auch Mischungen der (Meth)acrylsäurealkylester geeignet.

15

Vinylester von Carbonsäuren mit 1 bis 20 C-Atomen sind z. B. Vinylaurat, -stearat, Vinylpropionat, Versaticsäurevinylester und Vinylacetat.

- 20 Als vinylaromatische Verbindungen kommen Vinyltoluol, a- und p-Methylstyrol, a-Butylstyrol, 4-n-Butylstyrol, 4-n-Decylstyrol und vorzugsweise Styrol in Betracht. Beispiele für Nitrile sind Acrylnitril und Methacrylnitril.

- 25 Die Vinylhalogenide sind mit Chlor, Fluor oder Brom substituierte ethylenisch ungesättigte Verbindungen, bevorzugt Vinylchlorid und Vinylidenchlorid.

Als Vinylether zu nennen sind z. B. Vinylmethylether oder Vinyl-

- 30 isobutylether. Bevorzugt wird Vinylether von 1 bis 4 C-Atome enthaltenden Alkoholen.

Als Kohlenwasserstoffe mit 2 bis 8 C-Atomen und zwei olefinischen Doppelbindungen seien Butadien, Isopren und Chloropren genannt,

- 35 mit einer Doppelbindung z.B. Ethylen oder Propylen.

Als Hauptmonomere bevorzugt sind die C₁- bis C₁₀-Alkylacrylate und -methacrylate, insbesondere C₁- bis C₈-Alkylacrylate und -methacrylate und Vinylaromaten, insbesondere Styrol und deren

- 40 Mischungen.

Ganz besonders bevorzugt sind Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, n-Butylacrylat, n-Hexylacrylat, Octylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat, Styrol sowie Mischungen dieser Monomere.

45

Neben den Hauptmonomeren kann das radikalisch polymerisierte Polymer weitere Monomere enthalten, z. B. Monomere mit Carbonsäure, Sulfonsäure oder Phosphonsäuregruppen. Bevorzugt sind Carbonsäuregruppen. Genannt seien z. B. Acrylsäure, Methacrylsäure, 5 Itaconsäure, Maleinsäure oder Fumarsäure.

Weitere Monomere sind z.B. auch Hydroxylgruppen enthaltende Monomere, insbesondere C₁-C₁₀-Hydroxyalkyl(meth)acrylate, (Meth)acrylamid.

10

Als weitere Monomere seien darüberhinaus Phenyloxyethylglykolmono- (meth-)acrylat, Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat, Amino- (meth-)acrylate wie 2-Aminoethyl- (meth-)acrylat genannt.

15 Als weitere Monomere seien auch vernetzende Monomere genannt; ein Gehalt von vernetzenden Monomeren oder sonstigen Vernetzern ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung jedoch keinesfalls erforderlich.

20 Die Herstellung der Polymere erfolgt in einer bevorzugten Ausführungsform durch Emulsionspolymerisation, es handelt sich daher um ein Emulsionspolymerisat.

Die Glasübergangstemperatur des Polymeren, bzw. des Emulsionspolymerisats beträgt vorzugsweise -60 bis +20°C, besonders bevorzugt 25 -50 bis 0°C und ganz besonders bevorzugt -50 bis -10°C.

Die Glasübergangstemperatur läßt sich nach üblichen Methoden wie Differentialthermoanalyse oder Differential Scanning Calorimetrie 30 (s. z. B. ASTM 3418/82, sog. "midpoint temperature") bestimmen.

Die wäßrige Polymerdispersion enthält 0,1 bis 10 Gew.-Teile, bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 0,2 bis 3 Gew.-Teile eines Emulgators A) mit mindestens einer Phosphat- 35 gruppe.

Der Emulgator besteht weiterhin vorzugsweise zu mindestens 50 Gew.-% aus Alkylenoxidgruppen, insbesondere Ethylenoxidgruppen, Propylenoxidgruppen oder deren Mischungen.

40

Bei dem Emulgator handelt es sich bevorzugt um eine Verbindung, die zu mindestens 70 Gew.-% aus Ethylenoxid- und/oder Propylenoxidgruppen besteht.

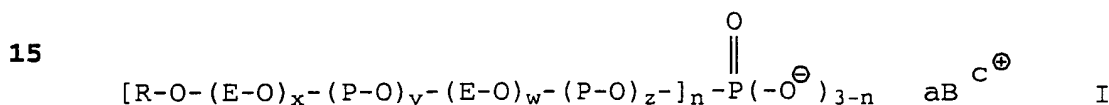
45 Besonders bevorzugt ist, daß der Emulgator sowohl Ethylenoxidgruppen als auch Propylenoxidgruppen enthält.

Der Anteil der Ethylenoxidgruppen beträgt mindestens 10 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 40 Gew.-%, bezogen auf das Molgewichts des Emulgators.

- 5 Der Anteil der Propylenoxidgruppen beträgt mindestens 10 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 20 Gew.-%, bezogen auf das Molgewichts des Emulgators.

Das Molgewicht des Emulgators beträgt vorzugsweise 400 bis 2000
10 besonders bevorzugt 600 bis 1600 g/mol.

Vorzugsweise handelt es sich um einen Emulgator der Formel



Worin die Variablen folgende Bedeutung haben:

20

E: CH₂-CH₂

P: CH₂-CH
|
CH₃

25

R: C₁-C₁₈-Alkyl

x, y, w, z: jeweils ganze Zahl von 0 bis 30,

x+w: mindestens 1

30

y+z: mindestens 1

n: 1 oder 2

B: einwertiges oder zweiwertiges Kation

a, c: jeweils 1 oder 2 mit a*c=3-n

- 35 Vorzugsweise steht R für C₁₀-C₁₆ Alkyl. Vorzugsweise beträgt die Summe x+w 6 bis 20, besonders bevorzugt 10 bis 14. Vorzugsweise beträgt die Summe y+z 2 bis 10, besonders bevorzugt 3 bis 7. Vorzugsweise ist sowohl w als auch z gleich 0.

- 40 Vorzugsweise ist B ein einwertiges Kation, insbesondere von Na, K, NH₃ oder H, entsprechend ist c=1 und a=1 oder 2.

Verbindungen dieser Art sind z.B. unter dem Handelsnamen Lutensit® (BASF) erhältlich.

45

Vorzugsweise wird der Emulgator bereits bei der Emulsionspolymerisation der Monomeren verwendet. Die Monomeren werden dabei in wäßriger Phase mit Hilfe des Emulgators dispergiert und anschließend polymerisiert.

5

Neben Emulgator A) können dabei weitere Emulgatoren oder sonstige grenzflächenaktive Verbindungen verwendet werden.

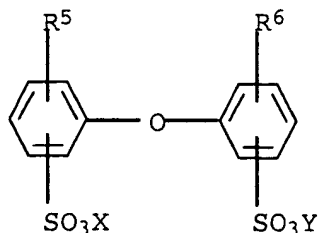
Die Mitverwendung weiterer Emulgatoren oder grenzflächenaktiver Verbindungen ist jedoch keinesfalls erforderlich.

Eine ausführliche Beschreibung geeigneter Schutzkolloide findet sich in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, S. 411 bis 420. Als Emulgatoren kommen sowohl anionische, kationische als auch nichtionische Emulgatoren in Betracht. Vorzugsweise werden als begleitende grenzflächenaktive Substanzen ausschließlich Emulgatoren eingesetzt, deren Molekulargewicht im Unterschied zu den Schutzkolloiden üblicherweise unter 2000 g/mol liegen. Selbstverständlich müssen im Falle der Verwendung von Gemischen grenzflächenaktiver Substanzen die Einzelkomponenten miteinander verträglich sein, was im Zweifelsfall an Hand weniger Vorversuche überprüft werden kann. Vorzugsweise werden anionische und nichtionische Emulgatoren als grenzflächenaktive Substanzen verwendet. Gebräuchliche begleitende Emulgatoren sind z. B. ethoxylierte Fettalkohole (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C₈- bis C₃₆), ethoxylierte Mono-, Di- und Tri-Alkylphenole (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C₄- bis C₉), Alkalimetallsalze von Dialkylestern der Sulfobernsteinsäure sowie Alkali- und Ammoniumsalze von Alkylsulfaten (Alkylrest: C₈- bis C₁₂), von ethoxylierten Alkanolen (EO-Grad: 4 bis 30, Alkylrest: C₁₂- bis C₁₈), von ethoxylierten Alkylphenolen (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C₄- bis C₉), von Alkylsulfonsäuren (Alkylrest: C₁₂- bis C₁₈) und von Alkylarylsulfonsäuren (Alkylrest: C₉- bis C₁₈).

35

Weitere geeignete Emulgatoren sind Verbindungen der allgemeinen Formel II

40



(II)

45 worin R⁵ und R⁶ Wasserstoff oder C₄- bis C₁₄-Alkyl bedeuten und nicht gleichzeitig Wasserstoff sind, und X und Y Alkalimetallionen und/oder Ammoniumionen sein können. Vorzugsweise bedeuten

- R⁵, R⁶ lineare oder verzweigte Alkylreste mit 6 bis 18 C-Atomen oder Wasserstoff und insbesondere mit 6, 12 und 16 C-Atomen, wobei R⁵ und R⁶ nicht beide gleichzeitig Wasserstoff sind. X und Y sind bevorzugt Natrium, Kalium oder Ammoniumionen, wobei Natrium besonders bevorzugt ist. Besonders vorteilhaft sind Verbindungen II in denen X und Y Natrium, R⁵ ein verzweigter Alkylrest mit 12 C-Atomen und R⁶ Wasserstoff oder R⁵ ist. Häufig werden technische Gemische verwendet, die einen Anteil von 50 bis 90 Gew.-% des monoalkylierten Produktes aufweisen, beispielsweise Dowfax® 2A1 (Warenzeichen der Dow Chemical Company).

Geeignete Emulgatoren finden sich auch in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band 14/1, Makromolekulare Stoffe, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1961, Seiten 192 bis 208.

- Handelsnamen von Emulgatoren sind z. B. Dowfax® 2 A1, Emulan® NP 50, Dextrol® OC 50, Emulgator 825, Emulgator 825 S, Emulan® OG, Texapon® NSO, Nekanil® 904 S, Lumiten® I-RA, Lumiten E 3065, Disponil FES 77, Lutensol AT 18, Steinapol VSL, Emulphor NPS 25.
- Die grenzflächenaktive Substanz wird üblicherweise in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomeren verwendet.
- Wasserlösliche Initiatoren für die Emulsionspolymerisation sind z.B. Ammonium- und Alkalimetallsalze der Peroxidischwefelsäure, z.B. Natriumperoxodisulfat, Wasserstoffperoxid oder organische Peroxide, z.B. tert-Butylhydroperoxid.
- Geeignet sind auch sogenannte Reduktions-Oxidations(Red-Ox)-Initiator Systeme.
- Die Red-Ox-Initiator-Systeme bestehen aus mindestens einem meist anorganischen Reduktionsmittel und einem anorganischen oder organischen Oxidationsmittel.
- Bei der Oxidationskomponente handelt es sich z.B. um die bereits vorstehend genannten Initiatoren für die Emulsionspolymerisation.
- Bei der Reduktionskomponenten handelt es sich z.B. um Alkalimetallsalze der schwefligen Säure, wie z.B. Natriumsulfit, Natriumhydrogensulfit, Alkalisalze der Dischwefligen Säure wie Natriumdisulfit, Bisulfitadditionsverbindungen aliphatischer Aldehyde und Ketone, wie Acetonbisulfit oder Reduktionsmittel wie Hydroxymethansulfinsäure und deren Salze, oder Ascorbinsäure. Die Red-Ox-Initiator-Systeme können unter Mitverwendung löslicher

Metallverbindungen, deren metallische Komponente in mehreren Wertigkeitsstufen auftreten kann, verwendet werden.

Übliche Red-Ox-Initiator-Systeme sind z.B. Ascorbinsäure/Ei-

- 5 sen(II)sulfat/Natriumperoxidisulfat, tert-Butylhydroperoxid/Natriumdisulfit, tert-Butylhydroperoxid/Na-Hydroxymethansulfinsäure. Die einzelnen Komponenten, z.B. die Reduktionskomponente, können auch Mischungen sein z.B. eine Mischung aus dem Natriumsalz der Hydroxymethansulfinsäure und Natriumdisulfit.

10

Die genannten Verbindungen werden meist in Form wäßriger Lösungen eingesetzt, wobei die untere Konzentration durch die in der Dispersion vertretbare Wassermenge und die obere Konzentration durch die Löslichkeit der betreffenden Verbindung in Wasser bestimmt

- 15 ist. Im allgemeinen beträgt die Konzentration 0,1 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 1,0 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Lösung.

Die Menge der Initiatoren beträgt im allgemeinen 0,1 bis

- 20 10 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomeren. Es können auch mehrere, verschiedene Initiatoren bei der Emulsionspolymerisation Verwendung finden.

Bei der Polymerisation können Regler eingesetzt werden, z.B. in

- 25 Mengen von 0 bis 0,8 Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile der zu polymerisierenden Monomeren, durch die die Molmasse verringert wird. Geeignet sind z.B. Verbindungen mit einer Thiolgruppe wie tert.-Butylmercaptan, Thioglycolsäureethylacrylester, Mercaptoethynol, Mercaptopropyltrimethoxysilan oder tert.-Dodecylmercaptan.

30

Die Emulsionspolymerisation erfolgt in der Regel bei 30 bis 130, vorzugsweise 50 bis 90°C. Das Polymerisationsmedium kann sowohl nur aus Wasser, als auch aus Mischungen aus Wasser und damit

- 35 mischbaren Flüssigkeiten wie Methanol bestehen. Vorzugsweise wird nur Wasser verwendet. Die Emulsionspolymerisation kann sowohl als Batchprozeß als auch in Form eines Zulaufverfahrens, einschließlich Stufen- oder Gradientenfahrweise, durchgeführt werden.

Bevorzugt ist das Zulaufverfahren, bei dem man einen Teil des Po-

- 40 lymerisationsansatzes vorlegt, auf die Polymerisationstemperatur erhitzt, anpolymerisiert und anschließend den Rest des Polymerisationsansatzes, üblicherweise über mehrere räumlich getrennte Zulaufe, von denen einer oder mehrere die Monomeren in reiner oder in emulgierter Form enthalten, kontinuierlich, stufenweise
- 45 oder unter Überlagerung eines Konzentrationsgefälles unter Aufrechterhaltung der Polymerisation der Polymerisationszone zu-

führt. Bei der Polymerisation kann auch z.B. zur besseren Einstellung der Teilchengröße eine Polymersaat vorgelegt werden.

Die Art und Weise, in der der Initiator im Verlauf der radikalischen wäßrigen Emulsionspolymerisation dem Polymerisationsgefäß zugegeben wird, ist dem Durchschnittsfachmann bekannt. Es kann sowohl vollständig in das Polymerisationsgefäß vorgelegt, als auch nach Maßgabe seines Verbrauchs im Verlauf der radikalischen wäßrigen Emulsionspolymerisation kontinuierlich oder stufenweise eingesetzt werden. Im einzelnen hängt dies von der chemischen Natur des Initiatorsystems als auch von der Polymerisationstemperatur ab. Vorzugsweise wird ein Teil vorgelegt und der Rest nach Maßgabe des Verbrauchs der Polymerisationszone zugeführt.

Zur Entfernung der Restmonomeren wird üblicherweise auch nach dem Ende der eigentlichen Emulsionspolymerisation, d.h. nach einem Umsatz der Monomeren von mindestens 95 %, Initiator zugesetzt.

Die einzelnen Komponenten können dem Reaktor beim Zulaufverfahren von oben, in der Seite oder von unten durch den Reaktorboden zugegeben werden.

Bei der Emulsionspolymerisation werden wäßrige Dispersionen des Polymeren in der Regel mit Feststoffgehalten von 15 bis 75 Gew.-%, bevorzugt von 40 bis 75 Gew.-% erhalten.

Für eine hohe Raum/Zeitausbeute des Reaktors sind Dispersionen mit einem möglichst hohen Feststoffgehalt bevorzugt. Um Feststoffgehalte > 60 Gew.-% erreichen zu können, sollte man eine bi- oder polymodale Teilchengröße einstellen, da sonst die Viskosität zu hoch wird, und die Dispersion nicht mehr handhabbar ist. Die Erzeugung einer neuen Teilchengeneration kann beispielsweise durch Zusatz von Saat (EP 81083), durch Zugabe überschüssiger Emulgatormengen oder durch Zugabe von Miniemulsionen erfolgen. Ein weiterer Vorteil, der mit der niedrigen Viskosität bei hohem Feststoffgehalt einhergeht, ist das verbesserte Beschichtungsverhalten bei hohen Feststoffgehalten. Die Erzeugung einer neuen/neuer Teilchengeneration/en kann zu einem beliebigen Zeitpunkt erfolgen. Er richtet sich nach den für eine niedrige Viskosität angestrebten Teilchengrößenverteilung.

Das so hergestellte Polymer wird vorzugsweise in Form seiner wäßrigen Dispersion verwendet.

Die Polymerdispersion wird als Klebstoff für wiederabziehbare Folien, Bänder oder Etiketten verwendet.

Der Klebstoff kann allein aus der wäßrigen Dispersion des Polymeren bestehen.

Der Klebstoff kann noch weitere Zusatzstoffe, z.B. Netzmittel,
5 Verdicker, Stabilisatoren, Sichtschutzmittel, Biozide enthalten.

Bei der erfindungsgemäßen Folie handelt es sich bevorzugt um eine mit dem Klebstoff einseitig beschichtete thermoplastische Folie. In Betracht kommen geeignete Polymerfolien, wie Folien aus Poly-
10 olefinen, z.B. Polyethylen, Polypropylen, Polyolefincopolymeren, Folien aus Polyestern oder Polyacetat.

Bei der Folie kann es sich auch um einen Folienverbund aus unterschiedlichen Polymerfolien handeln.
15 Gegebenenfalls kann auch auf die Oberfläche der Folie ein Haftvermittler aufgebracht werden, um die Haftung der Klebstoffschicht zu verbessern.

20 Bei den Bändern kann es sich um einseitig oder beidseitig beschichtete Bänder aus den obigen Substanzen handeln.

Bei den erfindungsgemäßen Etiketten kann es sich um Etiketten aus Papier oder vorzugsweise einer thermoplastischen Folie handeln.
25 Als thermoplastische Folie kommen die oben aufgeführten Polymerfolien in Betracht. Die Etiketten sind einseitig mit Klebstoff beschichtet.

Der Klebstoff kann nach üblichen Methoden wie Rakeln, Streichen
30 auf die Folien, Bänder oder Etiketten aufgetragen werden.

Die Auftragsmenge beträgt bevorzugt 0,1 bis 20 g, besonders bevorzugt 2 bis 15 g Copolymerisat pro m².

35 Nach dem Auftragen folgt im allgemeinen ein Trocknungsschritt zur Entfernung des Wassers.

Die Haftung der Klebstoffschicht auf den Folien, Bändern oder Etiketten ist sehr gut.
40

Die Folie eignet sich als Schutz, insbesondere während des Transports und der Lagerung von Gegenständen (Schutzfolie).

Bei den zu schützenden Gegenständen kann es sich z. B. um solche
45 aus Metall, Holz, Glas oder Kunststoff handeln.

10

Genannt seien z.B. Kraftfahrzeugkarosserien oder Karosserieteile, lackierte Oberflächen, transparente Oberflächen.

Die Etiketten eignen sich insbesondere z.B. für Verpackungsober-
5 flächen, Bücher etc.

Die Folien, Bänder und Etiketten können von den Gegenständen von Hand wieder abgezogen werden, ohne daß ein Klebstoffrückstand auf dem Gegenstand verbleibt. Die Haftung auf den Gegenständen ist
10 gut, trotzdem lassen sich die Folien, Bänder und Etiketten leicht abziehen. Die gute Wiederabziehbarkeit ist auch noch nach langer Zeit gegeben.

Insbesondere eignen sich die erfindungsgemäßen Folien, Bänder und
15 Etiketten auch für Substrate aus Stahl. Der Phosphorenhaltende Emulgator trägt gleichzeitig zum Korrosionsschutz bei.

20

25

30

35

40

45

Beispiele

I. Herstellung von Polymerdispersionen

5 1. Herstellung der Dispersion mit Emulgator A:

		Vorlage (g)	Monomer- Emulsion (g)	Initiator (g)	Nachkatalyse (g)
10	Wasser	260	202		
	Feinsaat (33 %ige in Wasser)	3,25			
15	Emulgator A Lösung		35,75		
	2-EHA		214,5		
	nBA		450,45		
	MMA		21,45		
20	M-Amol		95,33		
	AS		14,30		
	NaPS 7 %ige Lösung in Wasser			51,07	
25	t-BHP 10%ige Lösung in Wasser				21,4
	Aceton				1,36
	Natriumdi- sulfid				2,15
30	Lumiten® IDS 3525				6,16

Emulgator A Lösung:

- 35 20 gew.-%ige Lösung eines ethoxylierten und propoxylierten Phosphats der Formel I, erhältlich als Lutensit® A-EP von BASF.

Lumiten® IDS 3525:

- 40 58 gew.-%ige wässrige Lösung des Natriumsalzes eines Sulfobernsteinsäureesters in Wasser/Isotridecanol-Ethoxylat.

MMA: Methylmethacrylat

2-EHA: 2-Ethylhexylacrylat

nBA: n-Butylacrylat

- 45 M-Amol: N-Methylolacrylamid

AS: Acrylsäure

NaPS: Natriumperoxidsulfat

t-BHP: tert.-Butylhydroperoxid

Fahrweise:

5

- Die Vorlage wurde in einem 2-Liter-Kolben mit Rückflußkühler, Stickstoffeinleitung und Metallrührer gefüllt. Unter Stickstoffspülung wurde auf 90°C gebracht. 20 % der Initiatorlösung wurden in 2 Minuten zugegeben. Nach 5 Minuten wurde die Monomer-Emulsion innerhalb von 2,5 Stunden zugegeben. Gleichzeitig wurde die restliche Initiator-Lösung innerhalb von 2,75 Stunden zugegeben. Dann wurde auf 80°C gekühlt und zur Absenkung des Restmonomergehaltes, die Nachkatalysator-Lösung zugegeben. Ein pH von 7 wurde dann mit Ammoniakwasser eingestellt. 0,5 % von Lumiten IDS 3252 wurden zum
- 10
- 15
- Schluß in die Dispersion abgemischt. Lumiten IDS 3252 wird zur Verbesserung des Netzvermögens von der Dispersion verwendet.

2. Dispersion mit Disponil FES 77 (zum Vergleich)

- 20 Die Durchführung entspricht Beispiel 1; 1 % Emulgator A wurde jedoch durch 1 % Disponil® FES 77 (30 gew.-%ige Lösung des Natriumsalzes eines Schwefelsäurehalbestersgemisches von C₁₀-C₁₆-Ethoxylaten (mittlerer EO-Grad 30) in Wasser) der Firma Gognis ersetzt.

25

II. Herstellung der Schutzfolien und anwendungstechnischen Prüfung:

- Die Dispersion wurde auf eine Polyethylenfolie (mit Corona vorbe-
- 30 handelt) mit 5 bis 6 g/m² aufgerakelt und bei 90°C drei Minuten getrocknet.

Prüfung auf rückstandsfreies Abziehen:

- 35 Dieser Test besteht in der Bewertung des Aussehens der zu schützenden Oberfläche nach dem Abziehen der Schutzfolie. Die mit der Folie beklebte Oberfläche wird eine und vier Wochen bei 50°C und 80 % relativer Luftfeuchtigkeit gelagert. Dann werden die Folien von Hand einmal langsam und einmal rasch abgezogen und der Rück-
- 40 stand auf der Oberfläche per Augenschein beurteilt. Im optimalen Falle ist die Oberfläche frei von Rückständen des Klebstoffes.

Bewertet wird nach folgender Skala:

- 45
1. Substratoberfläche unverändert
 2. Abdruck der Folie als Schatten erkennbar
 3. Etwas Klebstoffrückstand auf Oberfläche

4. Klebstoffschicht teilweise auf Oberfläche übertragen
5. Klebstoffschicht ganz auf Oberfläche übertragen
6. Kohäsionsbruch

5 Das Abziehen wird nach folgender Skala beurteilt:

- A: kaum Haftung
 B: leicht abziehbar
 C: schwer abziehbar

10

Geprüft wurde auf Stahl, Polycarbonat und Plexiglas.

15	Disper- sion	Abzug	Plexiglas		Polycarbonat		Stahl	
			1 Woche	4 Wo- chen	1 Woche	4 Wo- chen	1 Woche	4 Wo- chen
20	Disper- sion mit 1 % Emulgat or A	langsam rasch	C1 C1	C1 C1	C1 C1	C1 C1	B1 B1	C2 C2
	Disper- sion mit 1 % Dispo- nil FES 77	langsam rasch	C1 C1	C1 C1	C1 C1	C1 C1	C2 C6	C2 C2
30	Acronal ® A 213 S	langsam rasch	C1 C1	C1 C1	C1 C1	C1 C1	C6 C6	C6 C6

35 Acronal® A 213 S ist ein handelsüblicher Klebstoff auf Dispersionsbasis, der von BASF für die Anwendung Schutzfolien verkauft ist.

40 Die Dispersion mit 1 % Emulgator A ist leichter auf Stahl als Acronal A 213 S und die Dispersion mit 1 % Disponil FES nach einer Woche abzuziehen.

Quickstick, Schälfestigkeit, Test auf PE-Folie:

45 Die Dispersionen wurden auf 25 mm breite stücke PE-Folie mit 20 g/m² aufgerakelt und 3 Minuten bei 90°C getrocknet.

Die so erhaltenen Schutzfolien wurden auf eine Stahlplatte geklebt und Quickstick und Schälfestigkeit bei 23°C und 50 % relativer Luftfeuchtigkeit geprüft.

- 5 Die Schälfestigkeit wurde nach 24 h Lagerung in einer Zugprüfmaschine mit einer Abzugsgeschwindigkeit von 300 mm/min bestimmt.

Quickstick

- 10 Zur Bestimmung des Quickstick-Wertes wurde aus einem 17,5 cm langen und 2,5 cm breiten Prüfstreifen durch Einspannen beider Enden in die Klemmbacken einer Zugmaschine eine Schlaufe gebildet, die dann mit einer chromierten Stahloberfläche mit einer Geschwindigkeit von 30 cm/min (Herabsenken der Schlaufe auf das chromierte Stahlblech) in Kontakt gebracht wird. Nach vollflächigem Kontakt wird die Schlaufe sofort wieder abgezogen und die dabei ermittelte Maximalkraft in N/25 cm als Maß für den Quickstick-Wert (Schlingenwert, Tack) bestimmt.

20	Dispersion	Quickstick	Schälfestigkeit in N/25 mm	
			sofort	24 Stunden
	Dispersion mit 1 % Emulgator A	2,7	2,4	2,7
25	Dispersion mit 1 % Disponil FES 77	3,8	1,8	4,7
	Acronal® A 213 S	2,1	1,9	3,8

- 30 Bei der Dispersion mit Emulgator A) ist eine gleichbleibend gute Schälfestigkeit zu erkennen. Eine Anstieg über die Zeit auf unerwünscht hohe Werte findet nicht statt.

35

40

45

Verwendung von Phosphatgruppen enthaltenden Polymerdispersionen
als Klebstoff

5 Zusammenfassung

Verwendung einer wäßrigen Polymerdispersion als Klebstoff für
selbstklebende wiederabziehbare Folien, Bänder oder Etiketten,
dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerdispersion 0,1 bis 10
10 Gewichtsteile, bezogen auf 100 Gew. Teile Polymer eines
Emulgators A) mit einer Phosphatgruppe enthält.

15

20

25

30

35

40

45